

## ⑩特許公報

④公告 昭和45年(1970)1月30日

発明の数 1

(全6頁)

1

④粉末乳剤を用いたカラー写真感光材料

⑫特 願 昭39-68041

⑬出 願 昭39(1964)12月3日

⑭発 明 者 岩野治彦

神奈川県足柄上郡南足柄町中沼  
210 富士写真フイルム株式会社  
内

⑮出 願 人 富士写真フイルム株式会社

神奈川県足柄上郡南足柄町中沼  
210

代 表 者 小林節太郎

代 理 人 弁理士 川出芳雄 外1名

## 発明の詳細な説明

本発明はカラー写真乳剤の製造法に関するものである。さらに詳しくは粉末カラー写真乳剤の粉末粒子間の増感色素の拡散移動を防止するのを目的としたカラー写真乳剤の製造法に関するものである。

今日、一般的に実用されているカラー写真材料は、多層カラー写真であつて、フイルムまたは紙の如き支持体上に、赤感性乳剤層、緑感性乳剤層、青感性乳剤層を重層塗布してあり、各乳剤層間には必要に応じて、黄色フイルター層や、その他の中間層が設けられている。また各乳剤層は、それ自体が、二種以上の乳剤層群から構成されている場合もある。各乳剤層には感光性銀塩と共に必要に応じて適当な増感色素、硬膜剤、安定剤および発色剤等が含まれている。

このような多層カラー写真材料の本質的な欠陥は、塗布の回数が多いことであり、唯一回の塗布で作りうる単層写真材料の数倍の労力と時間を必要とし、塗布経費が龐大であることである。

この欠点を補うため、種々の方法が考えられている。

たとえば、二層あるいは三層以上の乳剤層を同時に塗布する方法はその一例であるが、この方法

2

は、しばしば増感色素が感光性銀塩から脱着し、層間を拡散移動して、隣接乳剤層に達して再び銀塩粒子に吸着し、この粒子の分光感度域を不適当に拡げてしまい、そのため忠実な色再現が達成されなくなるという大きな欠陥をもっている。

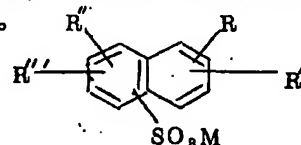
また各々の乳剤を適当な界面活性剤と有機溶剤を用いて、乳化分散を行い、しかるのち、この乳化された写真乳剤を混合して塗布する。いわゆる混合粒子乳剤と呼ばれる方法もあるが、これも同様に増感色素の粒子間拡散移動が欠陥となつている。混合粒子乳剤法の改良方法として乳化分散した各乳剤粒子を有機高分子化合物の薄皮で掩う方法も知られているが、上に述べた欠陥に関しては改良効果は不充分である。

15. 乳剤を粉末化したのち混合して支持体上に付着させる方法も従来の方法(例えば特公昭39-10162号公報)では支持体上で各粉末が直接あるいは結合媒体を介して接するために増感色素の拡散は防止できない。

20. 斯様に多層カラー材料の製造原価を引きさげるための種々の改良方法は、いずれも増感色素の乳剤層間あるいは粒子間の拡散移動という共通の欠陥を有している。とくに粉末乳剤の場合は多層塗布乳剤に較べて異種の乳剤との接触面積が広く上記の欠陥が大きな難点となつている。

発色剤を含んだカラー現像液で処理されるいわゆる外型カラー方式と呼ばれる多層カラー写真乳剤では、下に示す一般式のアロマチックスルホン酸誘導体が層間の増感色素の拡散移動を防止する効果をもっている事が本発明者らによつて確められたが、外型多層カラー写真乳剤に較べて、はるかに拡散移動の激しい粉末乳剤においても、下に示す化合物がすぐれた拡散防止効果を持つており、しかも意外にも比較的少量の添加で充分な効果が

35 あることが判つた。



3

およびこの化合物を直接あるいはメチレン鎖により数分子結合させた化合物。

式中R, R', R'', R''' はHまたはアルキル基をMはH, Na, K, NH<sub>4</sub>等を示すものとする。

これらの化合物はそれ自体であるいは多分子がミセル状に凝集した状態で存在するとき、ゼラチン中で非拡散性を有するものと考えられるが、適当の添加量範囲で色素の拡散防止効果をもつ。たとえばアルキルナフタレンスルホン酸ソーダは、多層カラー写真では塗布適性を良好ならしめる程度の少量の添加では増感色素の拡散移動を防止できないが、添加量をその10乃至100倍に増加させたときはこの化合物とゼラチンの混合物は多層カラー写真でも色素の拡散移動を防止する効果を有するようになる。この有効添加量範囲は化合物によつて若干の差異はあるが、一般に添加量がゼラチンの2%以上のとき、効果があらわれる。しかし乍ら、本発明における如き粉末乳剤では、はるかに少量の添加量で充分に効果があり、多層カラー写真の場合の三分の一でも有効である。あまりにも多量に添加することは無駄であるばかりでなく、却つて色素を溶出せしめるような物質や、色素の汚染を生ずるような物質もあるので、添加量は30%以下が望ましく、普通には0.4~3%程度が適当である。本発明の拡散防止剤を添加しない場合の画質の低下は粉末乳剤の場合は、多層カラー写真におけるよりも著しく大きいので、粉末乳剤法では拡散防止剤を使用しなければ殆ど実

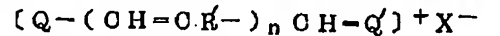
4

用できない。さらに粉末乳剤法では、発色剤を写真乳剤中に添加した場合でも、発色剤を処理液中に含ませるいわゆる外型方式でも、いずれにおいても本発明による拡散防止剤が有効に作用する。

5 本発明の拡散防止剤としては、たとえば1-イソプロピルナフタレン-4-スルホン酸ソーダ、1-ブチルナフタレン-4-スルホン酸ソーダ、2,7-ジブチルナフタレン-4-スルホン酸ソーダ、1-ノニルナフタレン-4-スルホン酸ソーダ、2-ブチル-7-プロピルナフタレン-4-スルホン酸ソーダ、2,7-ジブチル-5-プロピルナフタレン-4-スルホン酸ソーダ、ナフタレン-1-スルホン酸ソーダ、ナフタレン-1-スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合物のNa塩、およびこれらの化合物の混合物がある。又、上記の化合物の遊離酸、カリウム塩アンモニウム塩を使用しても同様な効果がある。

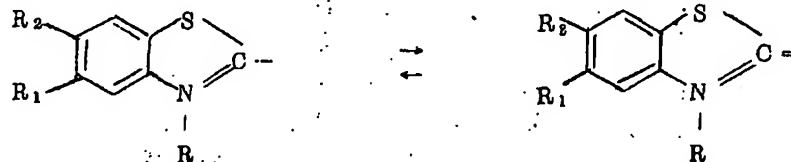
これらの化合物の添加による効果は一般に分子中に塩基性原子または原子団を有する増感色素の拡散防止に認められ、分子中に陰イオン性置換基を併せ有する場合にも効果が認められる。

本発明の化合物は例えば次のような一般式で示される増感色素に対して特に優れた効果を示す。

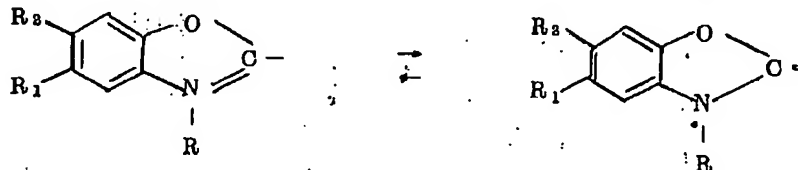


ここにnは0乃至4の正の整数であり、Q, Q'は下記のいずれかを示し、XはCl, Br, I, ClO<sub>4</sub>等の陰性基を示す。Rは一般に水素原子を示すが、分子中の一個のみ低級アルキル基を示す場合もある。

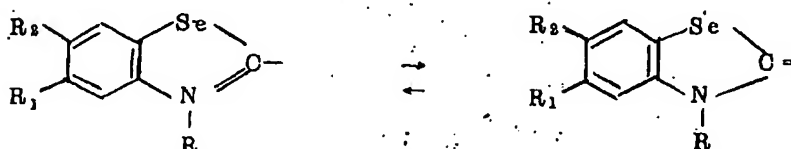
(a)



(b)



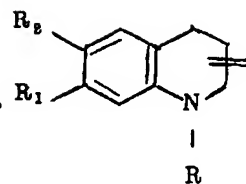
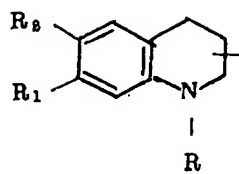
(c)



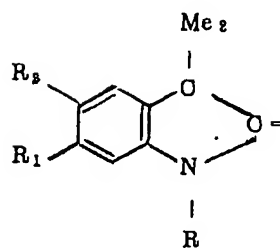
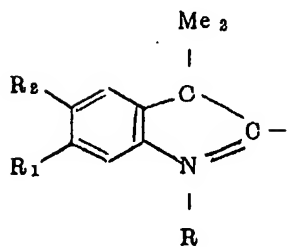
5

6

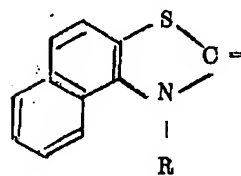
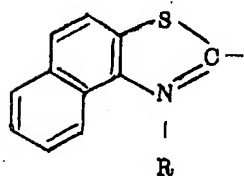
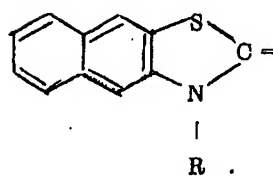
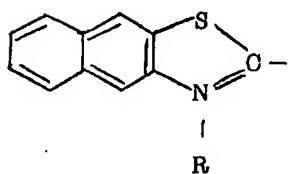
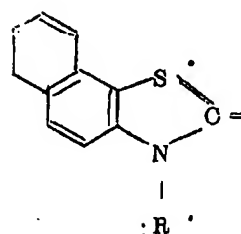
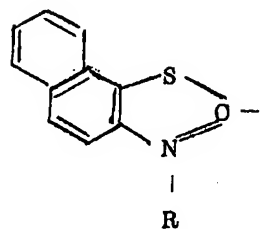
(d)



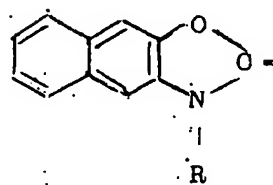
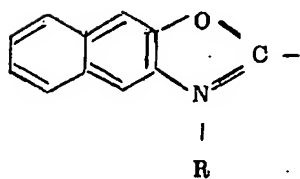
(e)

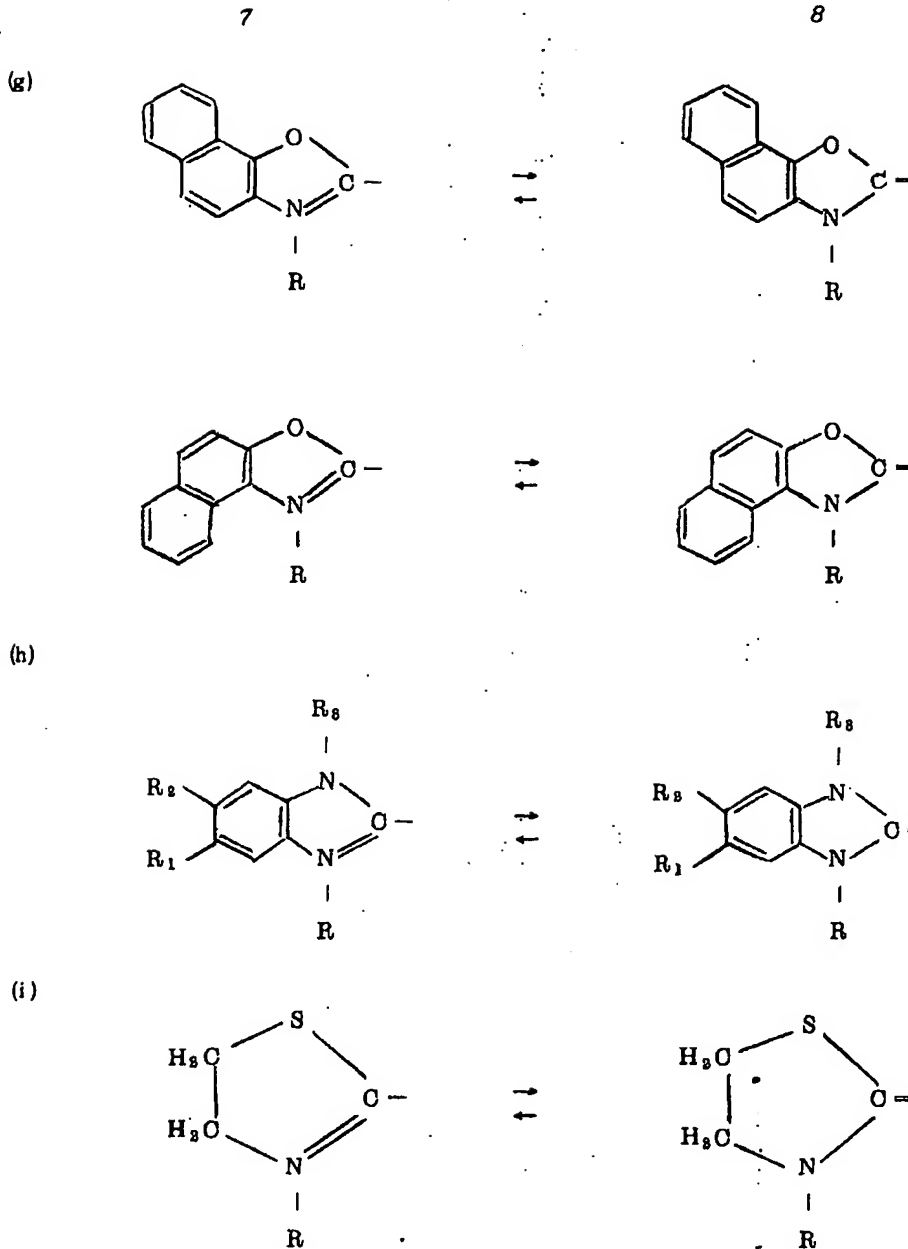


(f)



(g)





上記の式において、Rは炭素原子数1乃至7個の低級アルキル基またはアルキレンスルホン酸基、アルキレンカルボン酸基、アルキレンヒドロキシ基を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は水素原子またはフェニル基、低級アルキル基、ハロゲンを示す。

本発明の化合物を用いるカラー写真材料の製造方法は、二種以上の母乳剤を夫々、加温溶解し、増感色素溶液を添加し十分に吸着せしめたのち、安定剤、硬膜剤および必要により発色剤を加え、本発明の化合物の水溶液を添加したのち、夫々を粉末化しこの粉末を混合し、適当に湿分をもたせ

た支持体あるいは、保護膠質溶液の薄層を塗布した未乾の支持体に混合粉末を吹き付けによつて付着させる。しかるのち、必要あれば、必要量以上の付着粉末はエアードクターによるかきおとしたり、強制振動によるはたきおとしたり、強制振動によるはたきおとしによつて除去する。必要あれば粉末乳剤層の上にさらに保護膠質層を薄く塗布して、完全に固定させる。あるいは粉末乳剤層の上に黄色フィルター層を塗布し、さらにその上へ青感乳剤層を塗布して撮影用写真材料とすることもできる。この場合でも赤感性乳剤と緑感性

乳剤を混合粉末化することにより経済的利益は大きい。

本発明の化合物は乳剤層に隣接する保護層或いは下塗層にも添加しても効果がある。従つてこの化合物を乳剤層及びこれに隣接する層中の2層或いは3層に添加することにより更に効果を上げる事が出来る。

また、本発明は塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、臭化銀乳剤のいずれにも適用できる。乳剤に使用するセラチン量は硝酸銀100g当り5~100gが好ましい。かつ、増感色素と拡散防止剤のほか、増感剤、硬膜剤、界面活性剤等も加えることができる。

本発明を実施例によつてさらに具体的に説明する。

#### 実施例 1

沃臭化銀・セラチン乳剤1kgに次の薬品を添加する。

3, 3'ジメチルメゾエチルナフトチ  
アカルボシアニンプロマイドの0.05  
%メタノール溶液 80ml

クロムアラム 5%水溶液 10ml

4-ヒドロキシ-6-メチル-1,  
3, 3a, 7テトラアザインデン1  
%アルカリ水溶液 20ml

サポニン(市販界面活性剤)4%水  
溶液 15ml

ナフタレンスルホン酸ソーダとホル  
マリンの縮合生成物(註) 20%  
水溶液 2.5ml

(註)デモールあるいはラベリンという商品名  
で市販されている。

第二の沃臭化銀・セラチン乳剤1kgに次の薬品  
を添加する。

3, 3', 9-トリエチル5, 5'ジフ  
エニルオキサカルボシアニチオン  
アネート0.05%のメタノール溶液 60ml

クロムアラム5%水溶液 10ml

4-ヒドロキシ-6-メチル1, 3,  
3a, 7テトラアザインデン 1%  
アルカリ水溶液 20ml

サポニン(市販界面活性剤)4%水  
溶液 15ml

ナフタレンスルホン酸ソーダとホル  
マリンの縮合生成物 20%水溶液 2.5ml

この二種の写真乳剤はそれぞれ約6%の固型分  
を有し、比粘度約1.5、pH6.8である。これを  
それぞれ遠心噴霧乾燥して乳剤粉末としてから、  
第一の乳剤55%に対し、第二の乳剤45%の割  
5合で混合する。しかるのちに、写真用フィルムベ  
ースにクロムアラム5%水溶液を適量加えた3%  
セラチン水溶液を約15g/m<sup>2</sup>塗布し、直ちに引  
き続いて上記の混合粉末乳剤を窒素ガスによつて  
吹き付けて固着させる。さらにそのあとでエアー  
10ドクターにより余分の粉末を除去したのち、黄色  
コロイド銀のセラチン分散物に粉末乳剤と同種の  
硬膜剤と界面活性剤を加えたものをイエローフィル  
ター層として重層塗布したのち、第3の乳剤に  
第1, 2の乳剤と同様に硬膜剤と安定剤および界  
15面活性剤を添加した青感層を塗布する。このよう  
にして作ったカラーフィルムは従来の方法に較べ  
て塗布回数が一回減るだけでなく、塗布速度も増  
加する。しかも赤あるいは橙色系の画像の発色が  
低下する欠点が除去され良好な色再現性がえられ  
20る。

#### 実施例 2

写真乳剤3種のうち1つはバンクロ用増感色素  
1つはオルソ増感色素を添加し、残りの1つには  
増感色素は加えないで、それぞれ赤感性、緑感性、  
25青感性乳剤とする。各乳剤には硬膜剤と安定剤お  
よび下記のカプラーをそれぞれ添加する。

赤感乳剤には2-ステアリルアミドナフトール  
スルホン酸。

緑感乳剤には1-バラステアリルアミドフェニ  
30ル-3-メチル-5-ピラゾロン。

青感乳剤にはバランテアリルアミドベンゾイル  
アセトアニリド。

次に赤感乳剤と緑感乳剤には1-ブチルナフタ  
レン-4-スルホン酸ソーダ2%アルカリ水溶液  
35(カセイソーダ1%を含む)を1kg乳剤に300  
mlの割合で添加する。

各乳剤を噴霧乾燥によつて粉末化したのち、赤  
感乳剤35、緑感乳剤30、青感乳剤35の比率  
で混合する。

40 3%セラチン液(pH7.0)1kgにつき、1-  
ブチルナフタレン-4-スルホン酸ソーダ2%ア  
ルカリ水溶液(カセイソーダ1%を含む)30ml  
と硬膜剤、塗布剤若干を加えたものを写真用バラ  
イタ紙に45g/m<sup>2</sup>塗布し、引き続いて混合粉末  
45乳剤を吹きつけ固着させたのち、余分の粉末を動揺

11

を与えて除去し、次いで再び上記のゼラチン液を 15 g/m<sup>2</sup> 塗布して乾燥させる。このようにして製造した天然色印画紙は、現像速度が速く、しかも赤あるいは橙色系の画像の発色が低下する欠点が除去され良い色再現が得られる。

### 実施例 3

実施例 2 においてブチルナフタレンスルホン酸ソーダをゼラチン液に添加する代りに赤感、緑感性乳剤中に添加し噴霧乾燥したものも実施例 2 とほぼ同様の効果をあげることができる。

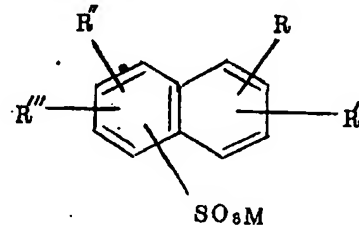
### 特許請求の範囲

1 支持体上に形成された粉末乳剤層及びこれに隣接する層の少なくとも 1 層が下記の一般式で示さ

12

れる化合物をゼラチンの少なくとも 2% 含有することとを特徴とする粉末乳剤を用いたカラー写真感光材料。

5



10 およびこの化合物を直接或いはメチレン鎖により数分子結合させた化合物。

式中 R, R', R'', R''' は H またはアルキル基を M は H, Na, K, NH<sub>4</sub> を示す。